Ueber die Einwirkung

von

Thionylchlorid und Selenylchlorid

auf

einige aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Eugen Godchaux

aus Luxemburg.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0074

Vorliegende Arbeit wurde in den chemischen Laboratorien der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen und der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wirksame Unterstützung in Rath und That, sowie für die gütige Ueberlassung des Arbeitsmaterials an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock, im April 1891.

Der Verfasser.

Das Thionylchlorid, welches erst in neuester Zeit für die Darstellung einer Reihe organischer Verbindungen von Wichtigkeit geworden ist, wurde zuerst im Jahre 1849 von Persoz aus Phosphorpentachlorid und schwefliger Säure dargestellt[1]). Persoz erkannte jedoch nicht das Thionylchlorid als solches, sondern sah vielmehr das bei der oben genannten Reaction entstehende flüssige Gemenge von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid als ein Additionsproduct von Phosphorchlorid und schwefliger Säure an, dem er eine constante Zusammensetzung zuschrieb.

Zu einer nicht minder unrichtigen Ansicht über die Natur der gebildeten Umsetzungsproducte gelangte Kremers[2]), der in demselben Jahre die Versuche Persoz' wiederholte. Er nannte das erhaltene Gemisch schwefligsaures Phosphorchlorid und beschrieb es als eine bei 100° siedende, stark lichtbrechende und sehr hygroscopische Flüssigkeit von der Zusammensetzung $PCl_5 \cdot 2\,SO_2$.

H. Schiff gebührt das Verdienst[3]), im Jahre 1857 den wahren Verlauf der Reaction aufgeklärt zu

---

[1]) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences. 26. 86.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 70. 297.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 102. 111.

haben, indem er aus dem Gemisch die Verbindung: $SOCl_2$ als eine bei 82° siedende Flüssigkeit isolirte und von dem höher siedenden Phosphoroxychlorid trennte. Den so erhaltenen Körper nannte er Thionylchlorid, indem er das Radical SO= als Thionyl bezeichnete. Schiff liess auch schon auf das gebildete Thionylchlorid trocknes Ammoniak einwirken, hielt aber den entstehenden weissen Niederschlag fälschlich für Thionylamid: $SO(NH_2)_2$; wie später Michaelis nachwies[1]), besteht das erhaltene weisse Pulver aus einem Gemisch von Schwefelstickstoff, Chlorammonium, schwefligsaurem und polythionsaurem Ammonium. Ebenso prüfte Schiff, obwohl nur oberflächlich, die Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin und giebt an, einen weissen Körper erhalten zu haben, den er aber nicht weiter untersuchte.

Die Methode, das Thionylchlorid auf diesem Wege, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Phosphorpentachlorid, zu erhalten, leidet, so glatt der Verlauf der Einwirkung auch ist, an dem Uebelstande, dass das schon bei 110° siedende Phosphoroxychlorid von dem Thionylchlorid sehr schwer zu trennen ist und die Ausbeute eine kleine wird, wenn man absolut reine Substanz zur Verfügung haben will. Würtz gab im Jahre 1866[2]) eine sehr interessante Bildungsweise des Thionylchlorides an aus verdichteter unterchloriger Säure und Schwefel, der in Chlorschwefel suspendirt war.

Diese Methode besitzt aber wohl nur theoretisches Interesse, indem sie zur Darstellung grösserer Mengen, der Unbeständigkeit der unterchlorigen Säure halber, sich nicht gut eignet.

---

[1]) Michaelis, Anorg. Chemie. I. 641.
[2]) Comptes rendus. 62. 460.

Allen diesen Uebelständen wurde abgeholfen durch die von Michaelis im Jahre 1873[1]) entdeckte Methode, wodurch es diesem Chemiker gelang, das Thionylchlorid schnell und in ganz reinem Zustande darzustellen. Die Darstellungsweise besteht, wie bekannt, darin, dass man in eine stark abgekühlte gewogene Menge gewöhnlichen Chlorschwefels S_2Cl_2 eine Zeit lang trockenes Chlor leitet, dann die Kältemischung mit Wasser von 0° vertauscht und nun die berechnete Menge Schwefelsäureanhydrid hinzudestillirt.

Die Reaction erfolgt nach den beiden Gleichungen:

$$SCl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 \text{ und}$$
$$SCl_4 + S_2O_6 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2,$$

jedoch vorwiegend nach der ersten.

Die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrides vollzieht sich ziemlich ruhig; es entweicht überschüssiges Chlorgas und schweflige Säure. Nach Beendigung der Reaction wird die erhaltene Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen und bald in das bei 78—80° siedende Thionylchlorid und das bei 142—146° siedende Pyroschwefelsäurechlorid gespalten. Diese Methode war es, die ich bei Darstellung von Thionylchlorid stets anwandte; es war mir so möglich, binnen 2—3 Tagen 400 bis 500 gr. Thionylchlorid zu erhalten, das frei von Chlorschwefel war und nur Spuren von Schwefelsäureanhydrid gelöst hielt.

Carius war der erste, welcher kurz nach Darstellung des Thionylchlorids durch Schiff im Jahre 1859 dessen Einwirkung auf einige organische Körper studirte und speciell sein Verhalten gegen primäre Alkohole untersuchte[2]). Er erhielt so bei

---

[1]) Ann. d. Chemie. 170. 1.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111. 93.

Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol die entsprechenden Schwefligsäure-Ester. Nur bei Methylalkohol giebt er an, eine secundäre Reaction beobachtet zu haben, die nach der Gleichung erfolgt:

$$SOCl_2 + 2\,CH_3OH = HCl + CH_3Cl + SO \cdot OH \cdot OCH_3.$$

Auch auf Phenol dehnte Carius seine Untersuchungen aus; dieselben führten aber hier zu keinem bemerkenswerthen Resultate, indem sich bloss eine dicke Flüssigkeit bildete, die beim Erhitzen Phenol gab und als Rückstand eine schwarze pechähnliche Masse hinterliess.

Im Jahre 1867 liess Fr. Gauhe[1]) Thionylchlorid auf verschiedene chemische Agentien einwirken. Er erhielt bei der Einwirkung auf Cyansilber insbesondere das Schwefligsäurecyanid: $SO\langle^{CN}_{CN}$, welches beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien jedoch nicht den Körper: $SO\langle^{COOH}_{COOH}$ erzeugte, sondern mit Säuren nur Blausäure und schweflige Säure, mit Alkalien Kaliumsulfit und Cyankalium lieferte.

Auf Zinkäthyl wirkte Tionylchlorid in der Weise ein, dass Schwefeläthyl erzeugt wurde, während die Untersuchung der Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol resultatlos verlief.

Dieses Verhalten gegen Benzol sowie gegen Toluol, Naphtalin und Anilin wurde im Jahre 1878[2]) von Böttinger wieder studirt. Alle diese Untersuchungen, die, wie später gezeigt wird, bei andern Chemikern zu so schönen Erfolgen führten, blieben jedoch erfolglos. Böttinger erhielt bei der

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143. 266.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 11. 1407 b.

Einwirkung auf Anilin nur salzsaures Anilin und ein dunkles Oel, das er für Chlorschwefel hielt, bei der Untersuchung auf Benzol, selbst bei Gegenwart von Chloraluminium, nur eine harzige Masse.

In neuerer Zeit prüften K. Heumann und P. Köchlin[1]) die Reactionsfähigkeit des Thionylchlorids gegen einige organische Säuren und Quecksilberverbindungen.

Quecksilberdiphenyl lieferte das Quecksilbermonophenylchlorid, Quecksilberdinaphtyl gab β.-Chlornaphtalin. Die organischen Säuren, so Buttersäure, Benzoësäure, Zimmtsäure, endlich noch paratoluolsulfonsaures Natrium gaben ausser schwefliger Säure und Salzsäure die resp. Chloride. Diese Chemiker unterwarfen sich auch der gewiss anerkennenswerthen Aufgabe, das Verhalten des Thionylchlorids bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Die angestellten Versuche ergaben, dass das Thionylchlorid bei Temperaturen von 99° und 154° beständig, dass es aber bei der Verflüchtigungstemperatur des Schwefels sich zersetzt und zwar nach der Gleichung:

$$4\,SOCl_2 = S_2Cl_2 + 2\,SO_2 + 3\,Cl_2.$$

Diese Resultate sind insofern von Interesse, als sie über mancherlei Eigenthümlichkeiten, die bei Anwendung des Thionylchlorids in Reactionen auftreten, Aufschluss zu geben vermögen.

Das Thionylchlorid war, wie aus dem Gesagten hervorgeht, nur selten zum Aufbau organischer Verbindungen verwendet worden und zum grössten Theile waren die angestellten Versuche von Misserfolgen begleitet. Sieht man ab von den schönen Carius'schen Untersuchungen, so war es bis in die

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 16. 1625 b.

letzten Jahre nicht gelungen, das Radical SO< als solches abzuspalten und in organische Verbindungen einzuführen.

Den ersten Schritt auf diesem Pfade verdanken wir Charles E. Colby und Mc. Loughlin[1]), welche die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium unter anderen Bedingungen studirten, als dies von Böttinger geschehen war und dabei zu dem Diphenylsulfoxyd: $SO(C_6H_5)_2$ oder Thionylbenzol gelangten, welches sich leicht in das Sulfid $S(C_6H_5)_2$ und in das Sulfon $SO_2(C_6H_5)_2$ überführen liess.

Kürzlich ist dieser Process von H. C. Parker auf das Toluol ausgedehnt worden[2]) und das höhere Homologe, das Di-p.-Tolylsulfoxyd erhalten worden.

Kurze Zeit nach dem Versuche von Colby und Loughlin gelang es A. Michaelis[3]) den Thionylrest: SO< als solchen an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in das Phenylhydrazin und das Aethylphenylhydrazin einzuführen und Verbindungen von der Form:

$$C_6H_5HN : NSO$$

zu erhalten.

Diese Reaction, welche neuerdings auf eine ganze Reihe von Hydrazinen von Michaelis und Ruhl ausgedehnt worden ist und anscheinend allgemeine Gültigkeit für alle Hydrazine zeigt, liess erkennen, dass sich das Thionyl (SO) als Anhydrid eines Aldehydrestes $H \cdot SO \cdot OH$ betrachten lässt und ebenso wie z. B. der Benzaldehydrest $C_6H_5 \cdot CH$ in die Amidogruppe des Phenylhydrazins einführen lässt. Da somit die Aldehydnatur des Radiales

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 20. 195 a. 1887.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 23. 1845 b.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 22. 2228 b.

SO< bewiesen ist, erschien von diesem Gesichtspunkte aus die Einwirkung des Thionylchlorids auf verschiedene organische Basen nicht ohne Interesse.

Ich unterwarf mich auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis der Aufgabe, die Einwirkung auf tertiäre und secundäre aromatische Amine näher zu verfolgen, während bekanntlich Michaelis und Herz die primären Amine in Angriff nahmen und in allerletzter Zeit zum Thionylanilin und seinen Homologen gelangten.

Die Resultate meiner Untersuchungen erlaube ich mir im Nachfolgenden wiederzugeben.

I.

Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine verläuft ganz anders als nach den von Colby und Loughlin[1]) und den von A. Michaelis[2]) angestellten Versuchen zu erwarten war.

Das Thionylchlorid wirkt nämlich nicht in der Weise, dass das Radical Thionyl (SO) als solches unter Abspaltung der 2 Cl-Atome in Reaction tritt und Thionylverbindungen entstehen, sondern scheint während des Processes eine Spaltung in Chlorschwefel und Thionylchlorid zu erleiden nach der Gleichung:

$$2\,SOCl_2 = SCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Erstere Verbindung (SCl_2) gab bei meinen Untersuchungen Anlass zur Bildung von Thiokörpern, letztere (SO_2Cl_2) lieferte Sulfonsäurechloride, welche ich jedoch nicht als solche, sondern als freie Säuren fasste. Dieser Zerfall des Moleküls steht nicht ohne Analogie da und ist, wenn auch in etwas

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 20. 195.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 22. 2228 b.

anderer Weise, schon früher von H. Prinz[1]) gelegentlich des Studiums über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Schwefel, Antimontrisulfid, Phosphorpentasulfid etc. beobachtet worden. Prinz schliesst aus seinen Versuchen, dass das Thionylchlorid sich in vielen Reactionen wie ein Gemisch von SCl_4 und schwefeliger Säure verhält und zerfällt nach der Gleichung:

$$2\,SOCl_2 = SO_2 + SCl_4.$$

1. Thionylchlorid und Dimethylanilin.

Um die Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander zu studiren, liess ich 10 gr. Thionylchlorid (1 Mol.) in 15 ccm. trockenem Aether gelöst, zu 30 gr. (3 Mol.) Dimethylanilin in 50 ccm. Aether gelöst, langsam und unter Eiskühlung hinzutropfen.

Unter sehr heftiger Reaction schied sich eine dunkle feste Masse ab, von welcher sich die ätherische Flüssigkeit leicht abgiessen liess. Die abgeschiedene Masse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und das abgeschiedene Dimethylanilin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es hinterblieb eine feste grüne Masse, die wiederholt mit Wasser, dann einigemal mit kaltem Alkohol ausgewaschen und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Ich erhielt so reines Thiodimethylanilin:

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.$$

Die abgegossene ätherische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, der Aether

[1]) Ann. d. Chem. 223. 355.

verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Er ergab sich als Dimethylsulfanilsäure, die, als solche im Aether unlöslich, offenbar zuerst als Chlorid vorhanden war.

Die Einwirkung des Thionylchlorides war, nach den erhaltenen Verbindungen zu urtheilen, demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,SOCl_2 = S[C_6H_4N(CH_3)]_2 + SO_2 \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ Cl \end{matrix}.$$

Thiodimethylanilin.

$$S\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Tursini stellte bereits im Jahre 1884[1]) diesen Körper durch Einwirkung von Persulfocyansäure auf Dimethylanilin dar. Er erhielt neben Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak das rhodanwasserstoffsaure Salz der Base, woraus er durch Alkali die Thioverbindung gewann. Den Schmelzpunkt giebt er als bei 125° liegend an. Von Salzen stellte er nur das Rhodanid und das Pikrat dar.

Im Jahre 1887 untersuchte Holzmann[2]) die Einwirkung von zweifach Chlorschwefel (SCl_2) auf Dimethylanilin und Diäthylanilin und gelangte dabei ebenfalls zum Thiodimethyl- resp. Thiodiäthylanilin. Diese Wirkungsweise ist insofern von Interesse, als sie meine Ansicht über die Wirkungsweise des Thionylchlorides in vollkommener Weise bestätigt.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 17. 586.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 20. 1636, 21. 2056.

Der Schmelzpunkt des Thiodimethylanilins liegt bei 126°. Holzmann giebt 123,5° an. Die reine Base bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln, die an der Luft leicht grün werden. Sie ist völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Eisessig, leichter löslich in diesen Lösungsmitteln beim Erwärmen, leicht löslich in Aether. Ligroïn nimmt den Körper dagegen auch in der Hitze nicht auf.

Die Analyse der Verbindung ergab:

0,2046 gr. mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

0,1400 gr. Wasser,

0,5318 gr. Kohlensäure.

0,3168 gr. gaben 28 ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 746 mm. Druck.

0,4107 gr. wurden mit Brom und Wasser oxydirt, das Brom verdunstet und das Filtrat mit $BaCl_2$ versetzt:

Erhalten: 0,3540 gr. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,59	70,89
H	7,36	7,60
S	11,76	11,85
N	10.29	10,01
	100,00	100,35.

Das Thiodimethylanilin löst sich äusserst leicht in Säuren, bildet mit denselben aber schwer krystallisirende und nur zum Theil gut charakterisirte Salze.

Ebensowenig wie bei directer Einwirkung lässt sich die Einführung des Thionylrestes $SO<$ in das Dimethylanilin bei Gegenwart von Chloraluminium bewirken, obwohl, wie später gezeigt wird, ein derartiger Verlauf der Reaction beim Monomethyl-

anilin glatt vor sich ging. Ich konnte unter Innehaltung des genau gleichen Verfahrens wie bei der secundären Base nur Thiodimethylanilin, keine Spur der Thionylverbindung erhalten.

Salzsaures Thiodimethylanilin.

$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot 2\,HCl.$

Die Base wurde in Wasser und einer Spur Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt.

Nach wochenlangem Stehen bildete sich das salzsaure Salz als eine die ganze Flüssigkeit erfüllende Krystallmasse, die auf Thonteller getrocknet wurde.

Leichter, aber stets als farbige Masse, erhielt ich das Salz, wenn ich die salzsaure Lösung $^1/_2$ bis 1 Tag zur Vertreibung jeder Spur überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzte. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. — Schmelzpunkt: 176 °.

Cl-Bestimmung:

0,1834 gr. gaben 0,1513 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 20,53	20,40.

Platindoppelsalz.

$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2H_2PtCl_6 + 4\,H_2O.$

Das Thiodimethylanilin in HCl Lösung mit Platinchlorid versetzt, gab einen dichten gelben Niederschlag,

der nicht umkrystallisirt werden konnte. Die Verbindung enthielt im lufttrockenen Zustande 4 Moleküle Wasser. Holzmann giebt zwischen 3 und 4 Molekülen Wasser an. Eine Platin- und eine Wasserbestimmung ergaben:

0,1686 gr. bei 100—105° getrocknet erlitten einen Verlust von 0,0166 gr.

Das trockene Salz glühte ich im Porzellantiegel und erhielt einen Verlust von 0,1083 gr.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	9,54	9,85
Pt	26,05	25,97.

Pikrinsaures Thiodimethylanilin.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Tursini und ebenso Holzmann stellten bereits das Pikrat des Thiodimethylanilins dar, während ersterer ihm die Formel:

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2] \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$$

giebt, schreibt letzterer Chemiker ihm 2 Moleküle Pikrinsäure zu. Meine Resultate stimmen mit denen von Tursini überein, ich bemerke jedoch, dass Holzmann das Salz aus der alkoholischen Lösung der Base gefällt hat, ich dagegen es in saurer Lösung erhalten habe; möglicherweise liegen somit 2 verschiedene Producte vor.

Die Verbindung fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur salzsauren Lösung der Base als gelber Niederschlag aus, der sich beim Abfiltriren und längerem Auswaschen mit lauwarmem Wasser oberflächlich roth färbt. Bei mehrfachem Umkry-

stallisiren aus heissem Alkohol erhält man dieselbe in prächtigen gelben Nadeln, die bei 142° schmelzen.

Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol.

Analyse:

0,1807 gr. lieferten 22,4 ccm. Stickstoff bei 733 mm. Druck und 14°.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,97	14,05.

Ferrocyanwasserstoffsaures Thiodimethylanilin.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_4FeCy_6 + 6\,H_2O.$$

Die salzsaure Lösung des Thiodimethylanilins mit einer wässerigen Lösung von Ferrocyankalium versetzt giebt das ferrocyanwasserstoffsaure Salz als weisses Pulver, das mit viel Wasser gewaschen wurde. Dasselbe ist in Wasser fast völlig unlöslich.

Analyse:

0,2142 gr. gaben 0,0826 $BaSO_4$.
0,1692 gr. gaben 0,2200 gr. Fe_2O_3

Berechnet:	Gefunden:
Fe 9,36	9,10
S 5,36	5,30.

Dimethylanilinsulfonsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OH\end{cases}.$$

Die Säure erhielt ich, wie bereits oben erwähnt, durch Ausschütteln der abgegossenen ätherischen

Lösung mit verdünnter Salzsäure und Verdampfen dieser salzsauren Lösung, als krystallinische Masse. Sie wird am besten mit Alkohol, in welchem sie unlöslich ist, gereinigt und stellt ein farbloses Krystallpulver vom Schmelzpunkte 257° dar. Da diese bereits früher dargestellte Säure nach Smyth[1]) bei 149—150°, nach Laar[2]) bei 230° schmilzt, stellte ich mir nach dem von Smyth angegebenen Verfahren die Säure direct dar, indem ich berechnete Mengen Dimethylanilin und rauchender Schwefelsäure längere Zeit erhitzte, das Einwirkungsproduct mit Baryumcarbonat neutralisirte und die wässerige Lösung des Baryumsalzes mit der gerade berechneten Menge von Schwefelsäure versetzte. Die so dargestellte Dimethylsulfanilsäure fand ich in ihren Eigenschaften mit der aus Dimethylanilin und Thionylchlorid erhaltenen durchaus identisch. Den Schmelzpunkt speciell fand ich auch bei der direct gewonnenen Säure bei 257°.

Dimethylanilinsulfonsaures Natrium.

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2\cdot ONa\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Die Natriumsalze dieser wie der übrigen Sulfonsäuren der tertiären Basen sind besonders gut charakterisirt und zeichnen sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen aus. Das vorliegende Salz erhält man, wenn man die salzsaure Flüssigkeit, die man vom Aether getrennt hat, mit Natronlauge versetzt. Es scheidet sich sodann als weisse

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 7. 1237.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 20. 260.

Niederschlag mit Dimethylanilin und Thiobase zugleich aus, welche Substanzen ihm durch heisses Chloroform entzogen werden können. Das Natriumsalz hinterbleibt dann als weisse Krystallmasse, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlt.

Zur Reinigung wurde dasselbe wiederholt mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

Wasser-Bestimmung.

0,1768 gr. erlitten beim Erhitzen auf 100° einen Verlust von 0,0248 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
13,90	14,03.

Das Natriumsalz ist, wie bereits erwähnt, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

2. Einwirkung von Thionylchlorid auf Diäthylanilin.

Thiodiäthylanilin.

Thionylchlorid wirkt auf die ätherische Lösung des Diäthylanilins ebenso ein wie auf die Methylverbindung. Die Verhältnisse waren dieselben wie beim Dimethylanilin. 77 gr. Diäthylanilin (3 Mol.) wurden in Aether gelöst und dazu unter guter Kühlung 20 gr. Thionylchlorid (1 Mol.) langsam zugegeben. Die Reaction verlief heftig, obwohl nicht in dem Masse wie früher. Zum Schluss schied sich eine grüne Masse ab, die in Salzsäure und Wasser gelöst wurde. Das klare Filtrat mit Natronlauge versetzt, gab erst eine weisse flockige Masse,

die sich aber bald mit dem überschüssigen Diäthylanilin zu einem schwarzen, dunklen Oele auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte.

Nach dem Uebertreiben des Diäthylanilins blieb ein dunkles, ziemlich harziges Product zurück, welches wiederholte Male aber stets mit wenig Aether gewaschen, sich schliesslich zu einem krystallinischen Pulver zerreiben liess, welches abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallirt wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt ich das Thiodiäthylanilin in langen farblosen oder schwach gelb gefärbten flimmernden Nädelchen, die in kaltem Alkohol mässig, in heissem sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich sind.

Der Schmelzpunkl liegt bei 83 °. Holzmann[1]), der die Verbindung aus Chlorschwefel und Diäthylanilin erhalten hatte, giebt 79,5—80 ° an.

Analyse:

0,2312 gr. gaben 0,6213 gr. CO_2.
0,2312 gr. gaben 0,1848 gr. H_2O.
0,3415 gr. lieferten 0,2426 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
C	73,17	73,27
H	8,54	8,88
S	9,76	9,76

Das Thiodiäthylanilin löst sich leicht in verdünnten Säuren; die Salze krystalliren wesentlich besser als die der Methylbase.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 21. 2060 b.

Salzsaures Thiodiäthylanilin.

$$S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 \cdot 2\,HCl.$$

Dieses Salz krystallisirt beim Verdampfen der wenig überschüssige Säure enthaltenden salzsauren Lösung der Base in langen, farblosen Nadeln, die am besten auf einem Thonteller getrocknet werden.

Analyse:

0,1940 gr. gaben 0,1373 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 17,66	17,50.

Der Schmelzpunkt liegt bei 94 °.

Schwefelsaures Thiodiäthylanilin.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2SO_4.$$

Dieses Salz, das stets leicht und mit Sicherheit erhalten werden kann, krystallisirt aus der eingedampften schwefelsauren Lösung der Base bei eintägigem Stehen in weissen seidenglänzenden Nadeln, die gleichfalls auf einem Thonteller von Wasser und anhaftender Säure befreit wurden.

0,2176 gaben 0,2397 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 15,07	15,14.

Ferrocyanwasserstoffsaures Thiodiäthylanilin.

Das Salz fällt aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Ferrocyankalium und ist ganz analog der Methylverbindung zusammengesetzt.

Pikrinsaures Thiodiäthylanilin.

$$S \begin{matrix} C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Wässerige Pikrinsäurelösung zu der salzsauren Lösung des Thiodiäthylanilins zugegeben, erzeugt ebenfalls einen schönen gelben Niederschlag, der beim Stehen an der Luft sich nicht verändert. In Alkohol ist derselbe beim Erwärmen löslich und krystallisirt daraus als schwefelgelbes Krystallpulver.

0,1535 gr. gaben 16,4 ccm. Stickstoff bei 756 mm. Druck und 14 °.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,57	12,50.

Das Pikrat schmilzt bei 177 °.

Diäthylanilinsulfonsäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ SO_2OH \end{matrix}.$$

Auch diese Säure befand sich (wahrscheinlich in Form von Chlorid) in der vom Einwirkungsproduct abgegossenen ätherischen Flüssigkeit und bleibt neben Diäthylanilin beim Verdunsten derselben

zurück. Entfernt man letzteres durch Alkohol, so erhält man die Säure als rein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten wasserfreien Substanz ergab:

0,2545 gr. gaben 0,2684 gr. $BaSO_4$.
0,1865 gr. gaben 0,1140 gr. H_2O.
0,3597 gr. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,40	52,60
H	6,55	6,79
S	13,98	14,31.

Um die gewonnene Diäthylsulfanilsäure vollständig als solche zu identificiren, versuchte ich selbe auf anderem Wege, nämlich nach der Methode von Smyth[1]) durch Erhitzen von Diäthylanilin mit rauchender Schwefelsäure darzustellen.

20 gr. Diäthylanilin wurden zu diesem Zwecke zu 37 gr. rauchender Schwefelsäure langsam und unter Umschütteln zugegeben und das Gemisch im Paraffinbade 3—4 Stunden auf 180° erhitzt. In dem erhaltenen syrupartigen Reactionsproduct neutralisirte ich die freie Säure mit kohlensaurem Baryum, filtrirte nach Zusatz von Thierkohle und längerem Kochen und verdunstete das Filtrat zur Trockene. Das eingedunstete Barytsalz wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die die freie Säure enthaltende Flüssigkeit von dem gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt.

Man erhält beim Verdunsten so die Diäthylsulfanilsäure als krystallinische Masse, die sich sehr

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 7. 1243.

schwer in viel heissem Alkohol löst und in weissen Nädelchen wieder zum Vorschein kommt.

Beide Säuren, sowohl die direct dargestellte, als die aus Thionylchlorid und Diäthylanilin, erwiesen sich als vollkommen identisch. Beide schmelzen unter Aufschäumen und Zersetzung bei 270 °. Nach Smyth soll die Säure ohne zu schmelzen bei 250 ° verkohlen.

Thionylchlorid und Methylbenzylanilin resp. Aethylbenzylanilin.

Auch auf eine ätherische Lösung dieser Basen wirkt Thionylchlorid lebhaft ein, doch gelang es nicht, die wahrscheinlich flüssigen Thioverbindungen von den Basen selbst zu trennen. Dagegen kann man leicht die gebildeten Sulfonsäuren in Form ihrer Natriumsalze isoliren, die in alkalischem Wasser schwer löslich sind.

3. Thionylchlorid und Methylbenzylanilin.

Methylbenzylanilinsulfonsaures Natrium.

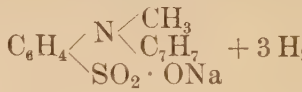
Zur Ausführung diesss Versuches gab ich langsam und unter Kühlung 10 gr. $SOCl_2$ (1 Mol.) zu 48 gr. Methylbenzylanilin (3 Mol.), ersteres in 15 ccm., letzteres in 50 ccm. Aether gelöst. Das Einwirkungsproduct stellte eine dunkle, schmierige Masse dar, die in Salzsäure gelöst wurde.

Das Filtrat gab mit überschüssiger Natronlauge einen halb festen, halb öligen Niederschlag, der

nach mehrmaligem Waschen mit Aether in eine schöne homogene weisse krystallinische Masse überging. Auch durch partielles Ausfällen und Verwerfen der erst ausgeschiedenen Partieen liess sich die Substanz und zwar direct reiner erhalten. Die Substanz liess sich aus wässerigem Alkohol umkrystallisiren und wurde in weissen blätterigen Krystallen erhalten. Auch aus dem wässerigen alkalischen Filtrat schied sich noch ein Theil des Natriumsalzes beim Stehen in quadratischen, perlmutterglänzenden Tafeln ab.

Die Krystalle dieses Salzes schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, das wasserfreie Salz ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus wässerigem Alkohol mit 3 Molekülen Wasser.

Die Analyse ergab auf die Formel:



stimmende Zahlen:

0,2312 gr. gaben 0,4052 gr. CO_2 und 0,1196 gr. H_2O.

0,1843 gr. gaben 6,5 ccm. Stickstoff bei 750 mm. und 10°.

0,1750 gr. gaben 0,1204 gr. $BaSO_4$.

0,1653 gr. gaben, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat verkohlt, und mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach geglüht 0,0323 gr. Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
C	47,59	47,80
H	5,66	5,75
N	3,96	4,17
S	9,07	9,10
Na	6,51	6,28

Die Thiobase des Methylbenzylanilins konnte ich somit bei diesem Versuche nicht fassen, obwohl mit Sicherheit anzunehmen ist, dass dieselbe in der öligen Masse enthalten ist, welche beim Waschen des mit Natronlauge ausgefällten Rohproductes abläuft. Dieses Oel erwies sich in allen Fällen als schwefelhaltig.

4. Thionylchlorid und Aethylbenzylanilin.

Aethylbenzylanilinsulfonsaures Natrium.

Auf die ätherische Lösung des Aethylbenzylanilins wirkt Thionylchlorid ganz ebenso ein wie auf Methylbenzylanilin. Angewandt wurden drei Mol. Aethylbenzylanilin (52½ gr.) auf 1 Mol. Thionylchlorid (10 gr.).

Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Reactionsproductes mit NaOH fiel auch hier ein schmieriger Niederschlag der mit Aether gewaschen eine schön krystallinische Masse lieferte.

Eine Schwefelbestimmung ergab auf das Natriumsalz:

$$C_6H_4\begin{cases} SO_2ONa \\ N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \end{cases} + 3\,H_2O$$

stimmende Zahlen:

0,1705 gr. gaben 0,1095 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 8,72	8,82.

Das Salz gleicht dem vorher beschriebenen völlig und schmilzt nach Vertreiben des Krystallwassers bei 222°.

5. Thionylchlorid und Methyldiphenylamin.

Auf Methyldiphenylamin wirkt das Thionylchlorid viel träger ein wie auf die vorhergehenden tertiären Amine, so dass die Reaction durch längeres Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt werden musste. Es scheidet sich dann eine blaue dicke Flüssigkeit aus, die durch Erhitzen mit Salzsäure und durch anhaltendes Zerrühren mit derselben Säure eine zähe fast feste tiefblaue Substanz gab. Diese Masse, die sich als ein salzsaures Salz zu erkennen gab, veränderte sich bei längerem Kochen mit Natronlauge zu einer farblosen gleichfalls nicht krystallinischen Base. Letztere löst sich in heissem Alkohol und färbt sich mit jeder Spur Salzsäure blau. Von der Untersuchung des Salzes sowohl wie der Base musste Abstand genommen werden, obgleich dieselben wohl als selbstständige chemische Individuen anzusehen sind. Das salzsaure Salz gab mit Platinchlorid und Goldchlorid blaugrüne pulverige Niederschläge, die jedoch ihres wechselnden Platin- und Goldgehaltes wegen ebenfalls einer näheren Untersuchung nicht fähig waren.

Wie im Vorhergehenden gezeigt worden, war es mir in keinem Falle gelungen, Thionylverbindungen der tertiären aromatischen Amine zu erhalten, was um so auffallender ist, als nach den Versuchen von Colby und Loughlin durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium die Thionylverbindung: $SO(C_6H_5)_2$ entsteht. Es schien mir nicht uninteressant zu sein diese Versuche zu wiederholen und kann ich die Angaben darüber durchaus bestätigen. Ich erhielt das Diphenylsulfoxyd besonders schön aus einem Gemenge von einem Theile Aether und drei Theilen Ligroïn in kleinen farblosen oder schwach gelben, dicken gut ausgebildeten Krystallen, die dem monoklinen System angehören.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thionylbenzol.

Phosphorpentachlorid und Thionylbenzol in gleichen Melekülen allmählig zusammengebracht, wirken äusserst heftig schon in der Kälte auf einander ein.

Das Ganze wird unter Salzsäure-Entwicklung flüssig und erwärmt sich stark, so dass man zweckmässig mit Eiswasser kühlt. Nach beendeter

Reaction wurde fractionirt; nach Uebertreiben des gebildeten Phosphoroxychlorides stieg das Thermometer rasch und es destillirte bei 305—315 ° eine Flüssigkeit, die verschiedene Male fractionirt und schliesslich zur Befreiung von Salzsäure über Kalk gestellt wurde.

Dieses Oel ergab sich als das Monochlorthiobenzol oder Monochlorphenylsufid:

$$C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4Cl.$$

0,1911 gr. gaben 0,0676 gr. H_2O und 0,4589 gr. CO_2.

Berechnet:		Gefunden:
C	65,34	65,48
H	4,09	3,90.

Das Monochlorthiobenzol ist ein farbloses, schweres Oel, welches bei 305—310 ° siedet und in reinem Zustande einen angenehm aromatischen und keineswegs stechenden Geruch besitzt.

Die Reaction verlief nach dem oben Angegebenen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4Cl$$

Wahrscheinlich wurde erst der Körper:

$$C_6H_5S\langle\begin{matrix}Cl_2\\C_6H_5\end{matrix}$$ gebildet,

der jedoch sofort in Salzsäure und Monochlorthiobenzol zerfiel.

Aus der oberhalb 315 ° übergehenden Fraction schied sich beim Stehen eine kleine Menge einer

in farblosen, perlmutterglänzenden und sternartig gruppirten Nadeln krystallisirten Substanz ab, die mit sehr wenig Alkohol gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Diese Verbindung ist anzusehen als das von F. Krafft[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Phenylsulfid erhaltene Dichlorphenylsulfid oder Dichlorthiobenzol mit dem es dem Schmelzpunkte (88°) und den Eigenschaften nach übereinstimmt.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 7. 1165.

II.

Thionylchlorid und Quecksilberdimethylanilin.

Da durch Thionylchlorid und Dimethylanilin die Thionylverbindung nicht erzeugt wurde, lag der Gedanke nahe, dieselbe durch directe Einwirkung von Thionylchlorid auf Quecksilberdimethylanilin darzustellen.

Das Quecksilberdimethylanilin bereitete ich mir nach der von Michaelis und Schenk[1]) angegebenen Methode, indem ich je 100 gr. Bromdimethylanilin mit $1^1/_2$procentigem Natriumamalgan, welches die doppelte der berechneten Menge Natrium enthielt, auf Zusatz von Essigäther 24 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Dabei machte ich die Beobachtung, dass die geringste Spur Verunreinigung die Reaction total verhinderte und somit das Bromdimethylanilin sorgfältigst durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen gereinigt werden muss.

Die Einwirkung der beiden Substanzen auf einander nahm ich in Benzollösung vor, worin sich bekanntlich Quecksilberdimethylanilin leicht löst. Jedoch war der Verlauf der Reaction ein durchaus verschiedener von dem erwarteten, indem sich nicht

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 21. 1501.

eine Spur der Thionylverbindung bildete. Der Process verlief vielmehr in einer der Butlerow'schen Methode zur Darstellung tertiärer Alkohole entsprechenden Weise, so dass als Endproduct der Körper:

$$\begin{matrix} & & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ & S- & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ & & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ Cl & & \end{matrix}$$

resultirte.

Diese Bildungsweise ist insofern von Interssse als sie Anlass giebt zur Entstehung eines in der aromatischen Reihe ohne Analogon dastehenden Körpers, welcher den in der Fettreihe von Oefle bearbeiteten entspricht.

Später auszuführende Versuche sollen zeigen, ob sich diese Methode in der aromatischen Reihe zu einer allgemeinern ausarbeiten lässt.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3Cl + 6\,H_2O.$$

Nach vielen und zeitraubenden Versuchen gelangte ich zu folgendem Verfahren, welches mir zur Darstellung reiner und in reichlicher Menge entstehender Substanz besonders geeignet erschien.

Zehn Gramm Quecksilberdimethylanilin wurden in 200—250 ccm. Benzol gelöst und zu der lauwarmen Lösung allmählich und unter stetem Umschütteln 1,5 bis 2 gr. Thionylchlorid, in 30 ccm. Benzol gelöst, zugegeben.

Es schied sich sofort ein hellgelber voluminöser Niederschlag aus, der gegen Schuss der Reaction

sich zusammenballte, eine rothe oder braune Färbung annahm und bei etwas überschüssigem Thionylchlorid in grün überging. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, an der Luft getrocknet und mit Wasser ausgewaschen, alsdann mit mässig concentrirter Salzsäure anhaltend gekocht, wobei er unter Zurücklassung einer kleiner Menge gelben Pulvers in Lösung ging. In diese salzsaure Lösung leitete ich behufs Ausfällung des Quecksilbers Schwefelwasserstoff ein und übersättigte das Filtrat ohne vorhergehende Vertreibung des Schwefelwasserstoffs in der Kälte mit Natronlauge. Es schied sich alsdann das Chlorid in gelben Flocken, die mit Dimethylanilin vermengt waren, am Boden des Gefässes aus. Zur Reingewinnung der Verbindung wusch ich nach Verlauf einiger Stunden den erhaltenen Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus und löste ihn in angewärmtem Alkohol. In die braune alkoholische Lösung leitete ich zur Ausfällung jeder Spur anorganischer Bestandtheile Kohlensäure ein, filtrirte ab und vertrieb schliesslich den Alkohol auf Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade. Nach längerem Erhitzen war die wässerige Lösung von dem hinderlichen Dimethylanilin befreit, worauf auf Zusatz von Thierkohle nach nochmaligem Aufkochen filtrirt wurde. Die Lösung scheidet sofort beim Erkalten reichliche Mengen des Chlorids aus, welches in reinem Zustande in farblosen, flimmernden Nadeln oder in derben Kryställchen erscheint. Aus einer verdünnten Lösung schiesst es beim Verdunsten der Flüssigkeit in gelben, centimeterlangen, dicken Krystallen an. Sind die Krystalle dunkelbraun gefärbt, so empfiehlt es sich, nochmals zu lösen und mit Thierkohle aufzukochen. Will man vor jeder Verunreinigung durch anorganische Bestandtheile sicher sein, so löst man

die Verbindung in Chloroform, schüttelt mit Wasser und trennt die Chloroform-Lösung von der wässerigen Schicht im Scheidetrichter. Die in Chloroform sehr leicht lösliche Verbindung ist in dasselbe übergegangen und kann daraus durch Verdunsten und Lösen des Rückstandes in Wasser wieder gewonnen werden.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab die auf die Formel:

$$\begin{matrix} & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ S & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ & C_6H_4N(CH_3)_2 \\ Cl & \end{matrix} + 6\,H_2O$$

stimmenden Werthe.

0,1808 gr. gaben 0,3544 CO_2
0,1272 H_2O.

0.2167 gr. gaben 0,0974 $BaSO_4$.

0.1682 gr. gaben 12,2 ccm. Stickstoff bei 22° und 743 mm. Druck.

0,3297 gr. gaben in Wasser gelöst und mit salpetersäurehaltigem Silbernitrat versetzt 0,0876 AgCl.

0.2831 gr. im Schwefelsäurebade auf 120—125° erhitzt ergaben einen Verlust von 0,0580 gr.

0,1930 gr. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3779 gr. CO_2
0,1370 gr. H_2O.

1.0643 gr. im Schwefelsäurebade auf 125° erhitzt gaben Verlust von 0.2154 gr.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C	53,78	53,46	53,43
H	7,84	7,82	7,88
S	5,98	6,18	
N	7,84	8,03	
Cl	6,63	6,57	
H_2O	20,17	20,48	20,24.

Das Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid schmilzt bei 82° im Krystallwasser, wird bei 120° wieder fest und schmilzt dann bei 155°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in heissem, ziemlich schwer löslich, aber nicht unlöslich in kaltem Wasser.

Sie verhält sich wie eine Base und fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Alkali.

Die Bildung des Chlorids dürfte nach folgender Gleichung, analog der Butlerow'schen Reaction zur Darstellung tertiärer Alkohole, erfolgen:

1. $2\,Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + SOCl_2 = HgCl_2 + [C_6H_4N(CH_3)_2]_3SO \cdot Hg \cdot C_6H_4N(CH_3)_2.$

   Dieses Zwischenproduct giebt beim Kochen mit Salzsäure Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid, Dimethylanilin, Quecksilberchlorid und Wasser:

2. $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SO \cdot Hg \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 + 3\,HCl = Cl \cdot S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 + HgCl_2 + H_2O.$

Man könnte sich nun auch den Verlauf des Processes so verlaufend denken, dass als Zwischenproduct:

$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 \cdot SO \cdot HgCl$$

entstände und demnach 3 Moleküle Quecksilberdimethylanilin mit 2 Molekülen Thionylchlorid in Reaction träten:

1a. $3\,Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 + 2\,SOCl_2$
$= 2\,[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 + HgCl_2$
$SO \cdot HgCl_2$

welche Zwischenverbindung mit Salzsäure das Chlorid, Quecksilberchlorid und Wasser liefern würde:

2a. $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 + 2\,HCl$
$SO \cdot HgCl$
$= ClS[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$
$+ HgCl_2 + H_2O.$

Die angestellten Versuche sprachen jedoch zu Gunsten der ersten Reaction; nach derselben hätte man nämlich 1,4 gr. Thionylchlorid zur vollständigen Ausfällung nöthig, nach der letzteren 1,8 gr.; thatsächlich erfolgte, wie ganz scharf nachgewiesen wurde, nach Zusatz von 1,5 gr. kein Niederschlag mehr; nach der zweiten Annahme ferner würde durch Salzsäure kein Dimethylanilin erzeugt, während in Wirklichkeit stets reichliche Mengen von Dimethylanilin auftraten, welche die Reindarstellung des Productes sehr erschwerten. — Nebenbei sei bemerkt, dass die Reaction, welche zum Thionyldimethylanilin führen würde, 3,7 gr. Thionylchlorid erfordert.

In manchen Fällen erhielt ich neben dem Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid nicht unerhebliche Quantitäten von Thiodimethylanilin, welch'

letztere Verbindung sogar vorherrschte, wenn ich in der schwefelwasserstoffsauren Lösung den Schwefelwasserstoff im Wasserbade vertrieb. Die Bildung dieser Substanz kann man sich nun leicht in der Weise erklären, dass der Schwefelwasserstoff auf das Chlorid reducirend wirkt und neben Dimethylanilin und Salzsäure die Thiobase abspaltet:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ S - C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2 \\ | \quad\;\; \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \\ Cl \\ \diagdown \end{array}$$

$$= S \begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + HCl + C_6H_5N(CH_3)_2.$$

In der That wurde dieser Process direct beobachtet, wenn die mit Schwefelwasserstoff gesättigte salzsaure Lösung im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt wurde. Alles Chlorid ging glatt in bei 126° schmelzendes Thiodimethylanilin, Dimethylanilin und Salzsäure über. Ebenso glatt vollzog sich die Reduction in alkoholischer Lösung durch Natriumstückchen.

Das Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid geht leicht Doppelverbindungen ein, von denen einige hier erwähnt seien.

Platinchlorid-Doppelsalz.

Das Chlorid in wässeriger Lösung mit Platinchlorid versetzt, gab einen flockigen, gelbbraunen Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Zwei Platinbestimmungen stimmten auf die Formel:

$$\{S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3Cl\}_2PtCl_4.$$

Berechnet:		Gefunden:	
		I	II
Pt	16,28	16,45	16,54.

Denn

I 0,2522 gr. gaben beim Glühen 0,0415 Pt.
II 0,3270 gr. gaben beim Glühen 0,0546 Pt.

Das Doppelsalz schmilzt unter Aufblähen und Verkohlen bei ca. 190 °.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3Cl \cdot HgCl_2.$$

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz bildet sich als weisser, dichter Niederschlag, wenn man zu der wässerigen Sulfinchlorid-Lösung wässeriges neutrales Quecksilberchlorid zugiebt.

Das Salz wurde filtrirt, getrocknet und einer Quecksilberbestimmung unterworfen. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dass ich das Salz in Wasser und wenig Salzsäure löste und mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber fällte.

0,4115 gr. gaben 0,1382 gr. HgS.

Berechnet:		Gefunden:
Hg	28,63	28,95.

Die Verbindung schmilzt bei 220°, sie ist sehr leicht löslich in Salzsäure.

Auch auf Zusatz von Ferrocyankalium zu der salzsauren Lösung des Chlorides fällt ein weisser Niederschlag, der jedoch keine constante Zusammensetzung aufwies.

Pikrat.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Das Pikrat fällt aus der salzsauren Lösung des Chlorides auf Zusatz von wässeriger Pikrinsäure als röthlichgelber Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt in prächtigen rothen, quadratischen Blättchen erschien.

Stickstoff-Bestimmung:

0,2451 gr. gaben 27.1 ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 760 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,79	12,97.

Das Pikrat schmilzt bei 136,5° zu einer gelben, durchsichtigen Flüssigkeit; es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol.

Das Chlorid liess sich leicht in das Hydroxyd und dieses in das bromwasserstoff- und jodwasserstoffsaure Salz überführen.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfinhydroxyd.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3OH + 7\,H_2O.$$

Das Chlorid lässt sich mit Leichtigkeit in das entsprechende Hydroxyd überführen, wenn man seine

wässerige, lauwarme Lösung stark mit feuchtem Silberoxyd schüttelt. Verdunstet man die filtrirte Lösung zur Trockene, nimmt nochmals in Wasser auf und dampft abermals bis auf einen kleinen Rest Wasser ab, so erstarrt das Hydroxyd mit der überschüssigen Flüssigkeit allmählich zu einer weichen, sternartigen Krystallmasse.

Das lufttrockene Krystallpulver erwies sich als in hohem Grade krystallwasserführend. Eine Wasserbestimmung bei einer Temperatur von 90—100° ausgeführt, zeigte 6 bis 7 Moleküle Wasser an, dieselbe konnte aber mit Genauigkeit nicht ausgeführt werden, da die Verbindung beim anhaltenden Erhitzen auf 100—110° bereits in eine schwarze schmierige Masse überging. Eine Verbrennung und eine Schwefelbestimmung deuteten dagegen mit Sicherheit auf einen Wassergehalt von 7 Molekülen hin.

0,1877 gr. gaben 0,1403 H_2O.
0,3698 CO_2.
0,2331 gr. gaben 0,0990 $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,83	53,73
H	8,22	8,30
S	5,84	5,98.

Das Hydroxyd schmilzt bei 80—90° im Krystallwasser und schmilzt nach Vertreibung desselben im Vacuum bei 200°.

Es ist zerfliesslich leicht löslich in Wasser, und verhält sich wie eine starke Base, indem es rothes Lackmuspapier intensiv blau färbt und sich mit Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure sofort zu Halogenverbindungen umsetzt. In Alkohol ist es leicht löslich.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfinbromid.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3Br.$$

Das Bromid bildet sich sogleich beim Versetzen der wässerigen Lösung des Hydroxydes mit sehr wenig Bromwasserstoffsäure. Der grösste Theil fällt beim vorsichtigen Zugeben sofort in feinen, weissen Nädelchen aus, die aus Wasser in durchsichtigen gut ausgebildeten Körnern auskrystallisirten. Der in die bromwasserstoffsaure Lösung übergegangene Theil wurde durch Ausfällen mit Natronlauge wiedergewonnen und zur Reindarstellung mit Chloroform ausgeschüttelt; der aus Chloroform bleibende Rückstand mit Wasser aufgenommen, gab den oben beschriebenen identische Krystalle.

Das Bromid krystallisirt ohne Wasser, hält aber energisch stets etwas Wasser fest, so dass es zur Analyse bei 100—120 ° getrocknet wurde.

Das Brom wurde in der mit wenig verdünnter Salpetersäure versetzten wässerigen Lösung des Salzes als Bromsilber gefällt.

0,2906 gr. gaben 0,1170 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
16,94	17,14.

Das Bromid schmilzt bei 240 °. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser, sowie in Alkohol und Chloroform, dagegen unlöslich in Aether.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfinjodid.

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_3J.$$

Das Jodid fällt fast quantitativ als gelbliches Pulver beim Versetzen der Lösung des Hydroxydes mit Jodwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction. Aus Alkohol umkrystallisirt gab es kleine glänzende Kryställchen, die ebenso wie das Bromid wasserfrei waren.

Zur Analyse wurde die Verbindung in Alkohol gelöst, erst mit Silbernitrat und dann mit etwas Salpetersäure versetzt. Das Jodsilber fiel quantitativ aus und wurde als solches gewogen.

0,3218 gr. gaben 0,1450 AgJ.

Berechnet:		Gefunden:
J	24,39	24,34.

Das Jodid schmilzt bei 242°; es ist in Wasser, auch in heissem, nicht sehr leicht löslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol und in Chloroform, dagegen unlöslich in Aether.

III.

Einwirkung von Thionylchlorid auf secundäre aromatische Amine.

Thionylchlorid und Monomethylanilin.

Bringt man diese beiden Substanzen in ätherischer Lösung zusammen, so scheidet sich eine grosse Menge von salzsaurem Methylanilin ab, das als solches mit dem direct aus Monomethylanilin und Salzsäure erhaltenen identificirt wurde. (Schmelzpunkt 123 °.) In noch grösserer Menge schied es sich beim Kochen in glänzenden farblosen Blättchen aus. Obwohl anzunehmen war, dass hiernach das frei werdende Thionyl mit Monomethylanilin eine Verbindung einginge, war diese doch in keiner Art nachzuweisen. Ganz anders jedoch verhalten sich Thionychlorid und Monomethylanilin bei Gegenwart von Chloraluminium. Es gelang mir so nach verschiedenen Versuchen die Thionylbase zu erhalten.

Thionylmonomethylanilin.

$$SO \begin{matrix} C_6H_4NHCH_3 \\ C_6H_4NHCH_3 \end{matrix}.$$

Zur Darstellung des Thionylmonomethylanilins bediente ich mich am besten folgender Methode, die

mir nach vielen Versuchen als die vortheilhafteste erschien, da die Bildung von Thiobase ausgeschlossen war und die Entstehung harziger Producte auf ein Minimum beschränkt wurde. Zehn Gramm (2 Mol.) reines Monomethylanilin werden in 250 ccm. Aether gelöst und dann abwechselnd in kleinen Portionen 12—15 gr. pulverförmiges, sublimirtes Chloraluminium und mit Aether verdünntes Thionylchlorid (1 Mol. resp. 5,5 gr.) zugefügt. Die Menge des angewandten Chloraluminiums beträgt im Minimum 12—15 gr.; doch schadet ein Ueberschuss (bis zu 30 gr.) der Operation keineswegs

Die Einwirkung ist trotz der Verdünnung eine sehr heftige, so dass es nothwendig ist, besonders gegen Ende des Processes, mit Eiswasser gut zu kühlen; unter lebhaftem Kochen des Aethers scheidet sich ein grünes Oel ab, das zum Schluss mit dem übrigen Kolbeninhalt ein Ganzes bildet. Nach beendeter Reaction wird die ganze Masse vorsichtig und unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, wobei die gebildeten Substanzen sich klar in diesem auflösen. Man trennt alsdann von der gebildeten ätherischen Schicht, filtrirt von einer kleinen Menge abgeschiedenen Harzes ab und übersättigt mit Natronlauge. Es bildet sich in bedeutender Menge ein voluminöser Niederschlag, der bei gut geleiteter Reaction farblos erscheint und sich beim Stehen röthlich färbt. Derselbe wird abfiltrirt, mit viel Wasser gewaschen und dann einige Male mit heissem Alkohol ausgezogen.

Das alkoholische Filtrat liefert beim Verdunsten eine Krystallmasse in warzigen Aggregaten, die rein weiss aussehen, wenn die richtigen Bedingungen innegehalten werden, andernfalls bläulich bis dunkelblau gefärbt sind. Zur Reinigung löst man die getrocknete krystallinische Masse in wenig Chloroform,

filtrirt und versetzt vorsichtig mit überschüssigem Ligroïn, so dass sich dasselbe über die Chloroformlösung schichtet.

Durch allmähliche Diffusion scheidet sich dann beim Stehen die Verbindung in weissen sternförmigen Gebilden aus, die abfiltrirt und zur Entfernung jeder Spur Thiobase zweckmässig mit Aether abgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt bei gut verlaufender Reaction etwa 4 gr. reiner Substanz.

Die Analyse ergab:

0,2366 gr. gaben 22,1 ccm. Stickstoff bei 21 ° und 749 mm. Druck.

0,1936 gr. gaben 18,5 ccm. Stickstoff bei 15 ° und 745 mm. Druck.

0,1993 gr. gaben 0,1783 gr. Baryumsulfat.

0,3341 gr. gaben 0,2959 gr. Baryumsulfat.

0,1999 gr. gaben 0,1145 gr. Wasser und 0,4746 gr. Kohlensäure.

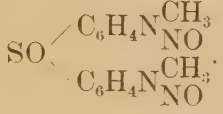
0,2039 gr. gaben 0,1182 gr. Wasser und 0,4821 gr. Kohlensäure.

Berechnet:		Gefunden:	
		I	II
C	64,62	64,74	64,48
H	6,16	6,36	6,39
N	10,77	10,47	10,92
S	12,30	12,30	12,17
O	6,15	—	—
	100,00		

Das Thionylmonomethylanilin bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die sehr leicht einen bläulichen Ton annehmen. Es schmilzt bei 154 ° und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether und in Ligroïn. Die Salze desselben sind in Wasser sehr leicht löslich

und deswegen schwer krystallisirt zu erhalten. Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als gelblichbrauner Niederschlag, der jedoch nicht beständig ist und beim Trocknen an der Luft schnell und vollständig zerfliesst.

Nitroso-Thionylmonomethylanilin.



Giebt man zu der sehr verdünnten mit Eis gekühlten Lösung des Thionylmonomethylanilins in überschüssiger Salzsäure die berechnete Menge Natriumnitrit, so scheidet sich die Nitrosoverbindung sofort als grünes Krystallpulver aus, welches abfiltrirt und zur Entfernung von Natriumnitrit mit viel Wasser gewaschen wurde. Rein und farblos lässt sie sich durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab den für obige Formel verlangten Werth:

0,1666 gr. gaben 26,0 ccm. Stickstoff bei 21 ° und 748 mm. Druck.

Berechnet:		Gefunden:
N	17,60	17,48.

Das Nitroso - Thionylmonomethylanilin bildet feine farblose Nadeln, die bei 171 ° schmelzen, und in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

Reduction des Thionylmonomethylanilins.

Thiomomethylanilin.

$$S\begin{matrix} C_6H_4NHCH_3 \\ C_6H_4NHCH_3 \end{matrix}$$

Zur Bestätigung obiger Formel versuchte ich das Thionylmonomethylanilin zu reduciren, was mir auch in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht und vollständig gelang. Zu diesem Zwecke wurde in die warme alkoholische Lösung metallisches Natrium in kleinen Stücken im Ueberschuss eingetragen, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das klare Filtrat gab mit Natronlauge einen schmierigen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung hinterliess das Thiomonomethylanilin beim Verdunsten als Oel, das nur langsam zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Verbindung lässt sich dagegen sehr schnell krystallinisch und in reinem Zustande erhalten, wenn man das beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibende Oel in sehr wenig Aether aufnimmt, mit viel Ligroïn versetzt, bis zum Verschwinden der anfangs eintretenden Trübung erhitzt, filtrirt und nun langsam erkalten lässt. Man sieht dann die Verbindung in langen gelblichen durchsichtigen Nadeln anschiessen, die sich zu Kreuzen und Sternen vereinigen.

Eine Analyse ergab folgende Werthe:

0,1739 gr. Substanz gaben 0,4410 CO_2 und 0,1017 H_2O.

0,1420 gr. Substanz gaben 0,1393 Baryumsulfat.

0,2015 gr. Substanz gaben 19,7 ccm. Stickstoff bei 748 mm. Druck und 16 °.

Berechnet:		Gefunden:
C	68,85	69,16
H	6,56	6,50
S	13,11	13,48
N	11,48	11,22
	100,00	100,36.

Das Thiomonomethylanilin bildet, wie oben angegeben, gelbliche Nadeln, die bei 60° schmelzen und in Chloroform, Alkohol und auch in Aether sehr leicht löslich sind, während die entsprechende Thionylverbindung in Aether ganz unlöslich ist. Die Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, auch das Pikrat, so dass also Pikrinsäure mit Lösungen der Base keinen Niederschlag giebt, wie dies bei den Thioverbindungen der tertiären aromatischen Amine der Fall ist. Ich bemerke noch, dass durch Einwirkung von Schwefel auf Monomethylanilin die Thioverbindung dieser Base nicht entsteht, indem sich nach den Versuchen von Möhlau und Krohn[1]) so thiazolartige Verbindungen bilden.

Nitroso-Thiomonomethylanilin.

$$S\begin{cases}C_6H_4NCH_3NO\\C_6H_4NCH_3NO\end{cases}$$

Das Thiomonomethylanilin bildet ebenso leicht wie die Thionylbase in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung; die Darstellung ist dieselbe wie die des Nitrosothionylmonomethylanilins.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 21. 59.

0,1617 gr. Substanz gaben 26,2 ccm. Stickstoff bei 20° und 746 mm. Druck.

Berechnet:		Gefunden:
N	18,54	18,20.

Das Nitroso-Thiomonomethylanilin bildet gelbe glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 133° liegt; es ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leichter löslich. Diese Verbindung, ebenso wie die Nitroso-Verbindung der Thionylbase geben leicht mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction.

IV.

Einwirkung von Selenylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.

Da das Thionylchlorid mit tertiären Aminen nur Thioverbindungen lieferte, war es von Interesse zu erfahren, ob auch das Selenylchlorid ein ähnliches Verhalten zeigte. Das Selen wies aber auch in diesem Falle vollständige Analogie mit dem Schwefel auf: es bildeten sich nicht Selenyl-, sondern ausschliesslich Selenoverbindungen.

1. Einwirkung auf Dimethylanilin.

Selenodimethylanilin.

$$Se\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}.$$

Die beiden Substanzen, Selenylchlorid und Dimethylanilin, liess ich in derselben Weise aufeinander einwirken, wie früher Thionylchlorid auf Dimethylanilin, mit dem Unterschiede, dass ich der Heftigkeit der Reaction wegen noch grössere Verdünnung anwendete.

Ich verfuhr in der Weise, dass ich 5 gr. Selenychlorid (1 Mol.) in 30 ccm. Aether gelöst zu 10 gr. Dimethylanilin (2 Mol.) in 100 ccm. Aether gelöst allmählich und unter Kühlung zugab. Es schied sich eine anfangs rothe, dann dunkelbraun werdende Masse ab, von der sich der Aether gut abgiessen liess. Die ausgeschiedene Substanz wurde in Salzsäure und Wasser gelöst und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt. Das hierdurch gefällte Dimethylanilin ward von dem zugleich gebildeten Selenodimethylanilin durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen getrennt, und das zurückbleibende Oel mit Alkohol und Aether gewaschen. Dabei ging der Rest des überschüssigen Dimethylanilins, freilich nicht ohne erheblichen Verlust an Selenobase, in Lösung, während der zurückbleibende Theil krystallinisch erstarrte; diese Krystalle wurden abgepresst, zwischen Filtrirpapier getrocknet und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung ward so in nur kleiner Menge und stets braun gefärbt erhalten. In fast farblosem Zustande ward sie dagegen aus dem abgegossenen Aether gewonnen. Zu diesem Zwecke dampfte ich die ätherische Lösung auf dem Wasserbade ab und erhitzte längere Zeit auf Zusatz von Wasser, um das anhängende Dimethylanilin zu entfernen. Die Verbindung krystallisirte alsdann an den Wänden der Schale in gelblichen Nädelchen, die aus Alkohol in ganz reinem Zustand erhalten wurden.

Da mir die Base stets in nur geringer Menge zur Verfügung stand, beschränkte ich mich auf eine Stickstoffbestimmung und verweise für die vollständige Analyse auf die entsprechende Aethylverbindung.

0,2101 gr. Substanz gaben 15,7 ccm. Stickstoff bei 11 ° und 755 mm. Druck.

Berechnet:		Gefunden:
N	8,78	8,86.

Das Selenodimethylanilin bildet in reinem Zustande gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 124°; die Verbindung ist nicht leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Schwefelsaures Selenodimethylanilin.

$$Se[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2SO_4.$$

Das schwefelsaure Selenodimethylanilin wurde aus der sehr verdünnten schwefelsauren Lösung der Base bei längerem Stehen an der Luft in langen farblosen, weichen Nadeln erhalten.

0,3410 gr. Substanz gaben 0,1836 gr. schwefelsaures Baryum.

Berechnet:		Gefunden:
S	7,64	7,40.

Das Salz schmilzt bei 55° und ist sehr leicht löslich in Wasser.

Pikrinsaures Selenodimethylanilin.

$$Se[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot 2\,C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH.$$

Das Pikrat fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Selenodimithylanilins alkoholische Pikrinsäurelösung zu-

giebt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 135°.

Analyse:

0,1522 gr. gaben 18,6 ccm. Stickstoff bei 12° und 744 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,41	14,20.

Auch aus der salzsauren Lösung der Base fiel durch wässerige Pikrinsäure ein Niederschlag, der aber stets schmierig und nicht umzukrystallisiren war.

2. Selenylchlorid und Diäthylanilin.

Selenodiäthylanilin.

$$Se\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Zur Untersuchung liess ich 5,6 gr. Selenylchlorid (1 Mol.) auf 15 gr. in Aether gelöstes Diäthylanilin (2 Mol.) einwirken. Die Reaction verlief hier genau so wie beim Dimethylanilin. Jedoch liess sich die Verbindung in grösserer Menge und leichter rein darstellen als die entsprechende Methylverbindung; besonders schön erhielt ich sie aus dem abgegossenen Aether, wobei ich aber sorgfältig nachwusch, um die auch wahrscheinlich sich bildende Diäthylanilinselensäure sowie die selenige Säure zu entfernen.

0,2068 gr. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt
0,4827 gr. C_2O
0,1466 gr. H_2O.

0,1956 gr. gaben 12 ccm. Stickstoff bei 12° und 751 mm. Druck.

Zur Selenbestimmung wurde die Verbindung mit Brom und Wasser im Rohr erhitzt, das Brom auf Zusatz von Wasser und Kochsalz vertrieben und zu der filtrirten Lösung behufs Fällung des Selens wässerige schweflige Säure im Ueberschuss gegeben.

0,4520 gr. gaben 0,0947 gr. Selen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,00	63,66
H	7,47	7,87
N	7,46	7,19
Se	21,07	20,95
	100,00	99,67.

Das Selenodiäthylanilin bildet asbestähnliche, farblose und glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 83°; es schmilzt also bei genau derselben Temperatur wie das Thiodiäthylanilin; ebenso schmilzt das Selenodimethylanilin nur um 2 Grade niedriger als die entsprechende Thioverbindung.

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in den heissen Flüssigkeiten.

Salzsaures Selenodiäthylanilin.

$$Se\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix} \cdot 2\,HCl.$$

Das salzsaure Salz war mit Sicherheit bei mehrtägigem Stehen der salzsauren Lösung an der Luft

in etwas gefärbten Krystallen zu erhalten, die zur Analyse mit wasserfreiem Aether gewaschen wurden.

0,1784 gr. gaben 0,1154 gr. Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden.
Cl 15,84	15,99.

Der Schmelzpunkt liegt bei 73°.

Pikrinsaures Selenodiäthylanilin.

$$Se\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix} \cdot 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Dieses Pikrat wurde genau so dargestellt wie das pikrinsaure Salz des Selenodimethylanilins. Es krystallisirt aus Alkohol sehr hübsch in gelben Plättchen und Nädelchen.

0,1276 gr. Substanz gaben 14,6 ccm. Stickstoff bei 11° und 742 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,44	13,31.

Die Verbindung schmilzt bei 165° und ist leicht löslich in heissem Alkohol.